

PCT

ORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation⁷:

C07F 15/00, 9/6568

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/21971

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

20. April 2000 (20.04.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/07084

(22) Internationales Anmeldedatum:

23. September 1999
(23.09.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 46 559.9

9. Oktober 1998 (09.10.98)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): AVENTIS
RESEARCH & TECHNOLOGIES GMBH & CO. KG
[DE/DE]; D-65926 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAACK, Karl-Josef
[DE/DE]; Lenzhahner Weg 5, D-65527 Niedernhausen
(DE). RIERMEIER, Thomas [DE/DE]; Klosterhofstrasse
114, D-65931 Frankfurt (DE). ZAPF, Alexander [DE/DE];
Anton-Bruckner-Strasse 15, D-83024 Rosenheim (DE).
BELLER, Matthias [DE/DE]; Bernsteinweg 16, D-18119
Rostock (DE). BOSCH, Boris, E. [DE/DE]; Leipziger
Strasse 37, D-60487 Frankfurt (DE). JUNGE, Henrik
[DE/DE]; Albert-Schweitzer-Strasse 8, D-18147 Rostock
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, US, europäisches Patent
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
eintreffen. **Express Mail** mailing label
number EE617838404

Date of Deposit

= April 06, 2001 -

I hereby certify that this paper or fee is
being deposited with the United States Postal
Service as Mail Post Office to
be assessed and paid under 37CFR 1.10 on the
date and place and is addressed to Box
PCT, Commissioner for Patents,
Washington, D.C. 20231

-Carrie A. McPherson-

(Typed or printed name of person mailing
paper or fee)

Carrie A. McPherson
(Signature of person mailing paper or fee)

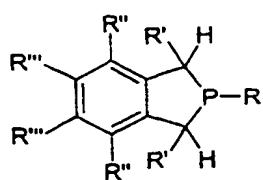
INTERNATIONAL APPLICATION -with-
Search Report

198at29

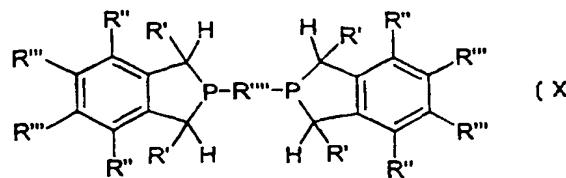
(8602*32)

(54) Title: SUBSTITUTED ISOPHOSPHINDOLINES AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: SUBSTITUIERTE ISOPHOSPHINDOLINE UND IHRE VERWENDUNG



(VII)



(XIII)

(57) Abstract

The invention relates to complex compounds containing substituted isophosphindolines according to formula (VII) or (XIII). In general formula (VII), R means hydrogen, alkyl-, aryl-, haloaryl-, haloalkyl groups, R' means alkyl-, aryl-, haloaryl-, haloalkyl groups, R'' and R''' mean, independently of each other, hydrogen, alkyl-, aryl-, haloalkyl- or haloaryl-, alkoxy-, amino-, dialkylamino-, sulfonate groups or fluorine and two adjacent R''/R'', R''/R''' or R'''/R'''s can also be bridged, or in general formula (XIII), R' means alkyl-, aryl-, haloaryl-, haloalkyl groups, R'' and R''' mean, independently of each other, hydrogen, alkyl-, aryl-, haloalkyl- or haloaryl-, alkoxy-, amino-, dialkylamino-, sulfonate groups or fluorine and two adjacent R''/R'', R''/R''' or R'''/R''' can also be bridged and R''' is an alkanediyl-, arenediyl- or hetarenediyl group, the term alkyl or haloalkyl group including the corresponding cyclo-compounds. The invention also relates to the use of complex compounds of this type as catalysts.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Komplexverbindungen enthaltend substituierte Isophosphindoline gemäß Formel (VII) oder (XIII), wobei in der allgemeinen Formel (VII) R Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Haloaryl-, Haloalkylgruppen, R' Alkyl-, Aryl-, Haloaryl-, Haloalkylgruppen, R'' und R''' unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Haloalkyl- oder Haloaryl-, Alkoxy-, Amino-, Dialkylamino-, Sulfonatgruppen oder Fluor bedeuten und wobei zwei benachbarte R''/R'', R''/R''' oder R'''/R''' auch verbrückt sein können, oder wobei in der allgemeinen Formel (XIII) R' Alkyl-, Aryl-, Haloaryl-, Haloalkylgruppen, R'' und R''' unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Haloalkyl- oder Haloaryl-, Alkoxy-, Amino-, Dialkylamino-, Sulfonatgruppen oder Fluor bedeuten und zwei benachbarte R''/R'', R''/R''' oder R'''/R''' auch verbrückt sein können und R''' eine Alkanediyl-, Arendiyl- oder Hetarendiylgruppe ist, wobei der Begriff Alkyl- bzw. Haloalkylgruppe die entsprechenden Cycloverbindungen einschließen soll. Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung von derartigen Komplexverbindungen als Katalysatoren.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Substituierte Isophosphindoline und ihre Verwendung

Beschreibung

Die Erfindung betrifft substituierte Isophosphindoline und deren Metallkomplexe.

5 Phosphorverbindungen, insbesondere trisubstituierte Phosphane, haben große Bedeutung als Liganden in der homogenen Katalyse. Durch Variation der Substituenten am Phosphor in solchen Phosphorverbindungen lassen sich die elektronischen und sterischen Eigenschaften des Phosphorliganden gezielt beeinflussen, so daß Selektivität und Aktivität bei homogen-katalytischen Prozessen 10 gesteuert werden können.

Die Strukturvielfalt der bisher bekannten Phosphorliganden ist sehr groß. Die Gliederung dieser Liganden kann beispielsweise nach Stoffklassen erfolgen, und Beispiele für solche Stoffklassen sind Trialkyl- und Triarylphosphane, Phosphite, 15 Phosphonite usw.. Diese Einteilung nach Stoffklassen ist insbesondere nützlich, um die elektronischen Eigenschaften der Liganden zu beschreiben. Darüber hinaus ist eine Klassifizierung von Phosphorliganden nach ihren Symmetrieeigenschaften oder nach der Zähligkeit der Liganden möglich. Diese Strukturierung trägt insbesondere der Stabilität, Aktivität und (potentiellen) Stereoselektivität von 20 Metallkomplexen mit Phosphorliganden als Katalysatorvorstufen/Katalysatoren Rechnung.

Enantiomeren-angereicherte chirale Liganden werden in der asymmetrischen Synthese bzw. asymmetrischen Katalyse eingesetzt; hier kommt es wesentlich 25 darauf an, daß die elektronischen *und* die stereochemischen Eigenschaften des Liganden auf das jeweilige Katalyseproblem optimal abgestimmt sind. Es besteht ein großer Bedarf an chiralen Liganden, die sich stereochemisch oder/und elektronisch unterscheiden, um den für eine bestimmte asymmetrische Katalyse optimalen 'maßgeschneiderten' Liganden aufzufinden. Im Idealfall hat man daher ein vielseitig 30 modifizierbares, chirales Ligand-Grundgerüst zur Verfügung, das sich in bezug auf seine sterischen und elektronischen Eigenschaften in breitem Rahmen variieren läßt. Beispiele für ein solches Ligand-Grundgerüst sind die Metallocen-Katalysatoren für die stereoselektive Olefinpolymerisation bzw. für die asymmetrische Katalyse.

Innerhalb der Stoffklasse der cyclischen Phosphane haben die Phospholane eine besondere Bedeutung erreicht. Zweizähnige, chirale Phospholane sind beispielsweise die in der asymmetrischen Katalyse eingesetzten DuPhos- und BPE-
 5 Liganden (Burk et al., Specialty Chemicals, 1998, 58). Diese lassen sich zwar sterisch relativ breit, elektronisch jedoch in nur sehr geringem Maß, d. h. durch Ersatz des Arendiyi-Rückgrats in den DuPhos-Liganden durch ein Ethan-1,2-diyi-Rückgrat in den BPE-Liganden, variieren.

10 Die Stoffklasse der Isophosphindoline der allgemeinen Formel (I) ist der der Phospholane recht ähnlich, aber aus der Literatur in Form nur einiger weniger Vertreter bekannt: So kennt man beispielsweise die Stammverbindung Isophosphindolin der Formel (Ia) (Robinson et al., J. Heterocycl. Chem., 1973, 395) sowie Alkyl- oder Aryl-Derivate von Isophosphindolin der Formel (Ib, Ic) (Mann et al.,
 15 J. Chem. Soc., 1954, 2832; Schmidbaur et al., J. Organomet. Chem. 250, 1983, 171; Breen et al., J. Am. Chem. Soc., 1995, 11914), ferner Phosphoniumsalze des Isophosphindolins der allgemeinen Formel (II) (Mann et al., J. Chem. Soc., 1954, 2832; ibid. 1958, 2516; Schmidbaur et al., J. Organomet. Chem. 250, 1983, 171).



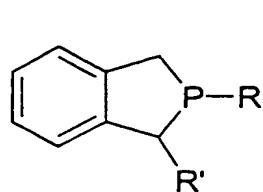
20

(I)

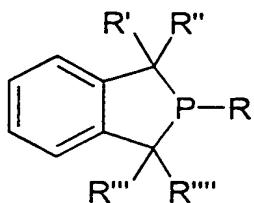
(II)

In Formel (Ia) stellt R Wasserstoff dar, in den Formeln (Ib/c) bzw. (II) dagegen ist R ein Alkyl- oder ein Arylrest.

25 Am aliphatischen Kohlenstoffgerüst des Isophosphindolins substituierte Vertreter sind ebenfalls bekannt, jedoch handelt es sich bei den bislang bekannten Verbindungen entweder um monosubstituierte Derivate der allgemeinen Formel (III) (Fluck et al., Phosphorous Sulfur, 1987, 121; Quin et al., J. Org. Chem., 1986, 3235) oder um Derivate der allgemeinen Formel (IV), die in WO 96/16100 und WO
 30 96/23829 zwar erwähnt, aber offenbar bislang nicht synthetisiert worden sind.



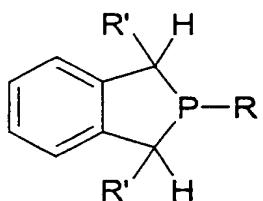
(III)



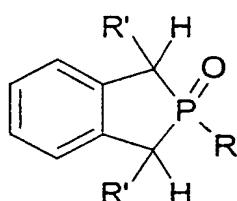
(IV)

5

1,3-disubstituierte Isophosphindoline (**V**) sind bisher nur in Form ihrer Phosphanoxide (**VIa**, **VIb**) bekannt (Holland et al., J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1973, 927):



10



$R' = Ph$, $R = Me$: (**VIa**)
 $R' = Ph$, $R = Ph$: (**VIb**)

(V)

(VI)

Die bisher noch nicht beschriebenen Derivate der Formel (**V**) des 1,3-disubstituierten Isophosphindolins sind achiral, wenn die beiden stereogenen Zentren an C1 und C3 verschiedene (einander entgegengesetzte) absolute Konfigurationen aufweisen (*meso*-Form). Die übrigen Vertreter sind chiral (c_2 -symmetrisch). Besondere Bedeutung kommt den chiralen Vertretern zu, da sie als Liganden in asymmetrischen, katalytischen Synthesen eingesetzt werden können.

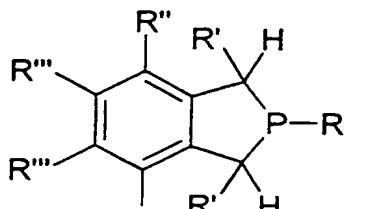
20 Ebenso wie die Substanzen der Formel (**V**) bislang unbeschrieben sind, sind es deren am aromatischen Kohlenstoffgerüst substituierte Vertreter.

Die bisher bekannten und verwendeten Phospholanliganden DuPhos und BPE haben, wie oben bereits erwähnt, den Nachteil, daß sie in bezug auf ihre elektronischen Eigenschaften kaum varierbar sind. Es ist daher Aufgabe dieser Erfindung, ein Ligand-Grundgerüst zur Verfügung zu stellen, das dem der bisherigen

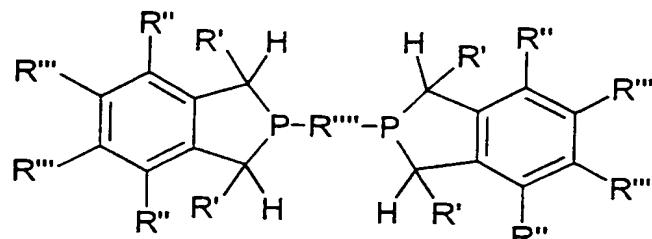
Phospholanliganden analog, aber darüber hinaus elektronisch in breitem Rahmen variiertbar ist.

Diese Aufgabe wird mit der Bereitstellung von substituierten Isophosphindolinen gemäß Formel (VII) oder (XIII) gelöst,

5



(VII)



(XIII)

wobei in der allgemeinen Formel (VII)

10 R Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Haloaryl-, Haloalkylgruppen,
 R' Alkyl-, Aryl-, Haloaryl-, Haloalkylgruppen,
 R'' und R''' unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Aryl, Haloalkyl- oder
 Haloaryl-, Alkoxy-, Amino-, Dialkylamino-, Sulfonatgruppen oder Fluor
 bedeuten
 und wobei zwei benachbarte R''/R'', R''/R''' oder R'''/R'' auch verbrückt
 15 sein können

oder wobei in der allgemeinen Formel (XIII)

20 R' Alkyl-, Aryl-, Haloaryl-, Haloalkylgruppen,
 R'' und R''' unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Haloalkyl- oder
 Haloaryl-, Alkoxy-, Amino-, Dialkylamino-, Sulfonatgruppen oder Fluor
 bedeuten
 und zwei benachbarte R''/R'', R''/R''' oder R'''/R'' auch verbrückt sein
 können und
 25 R''' eine Alkandiyl-, Arendiyl- oder Hetarendiylgruppe ist.

Der Begriff Alkyl- bzw. Haloalkylgruppe soll dabei die entsprechenden Cycloverbindungen einschließen. Bevorzugt sind insbesondere chirale substituierte Isophosphindoline.

Vorzugsweise weist das erfindungsgemäße substituierte Isophosphindolin Alkyl-, Aryl-, Haloaryl-, Haloalkyl-, Alkoxy- oder/und Dialkylaminogruppen unabhängig voneinander auf, die jeweils 1 bis 20, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatome, enthalten.

5

Die Haloalkyl- oder/und Haloarylgruppen weisen vorzugsweise die allgemeinen Formeln CHal_3 , CH_2CHal_3 , C_2Hal_5 auf, wobei Hal insbesondere für F, Cl und Br stehen kann. Besonders bevorzugt sind Haloalkyl- oder/und Haloarylgruppen der Formeln CF_3 , CH_2CF_3 , C_2F_5 .

10

Weiterhin ist bevorzugt, daß die Alkandiyl-, Arendiyl- oder Hetarendiylgruppe R''' des substituierten Isophosphindolins 2 bis 20 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 2, 3, 4, 5 oder 6 Kohlenstoffatome, insbesondere 2 oder 6 Kohlenstoffatome, aufweist. Ethan-1,2-diyl, Benzo-1,2-diyl oder Furan-3,4-diyl sind besonders bevorzugte Gruppen der Alkandiyl-, Arendiyl- oder Hetarendiylgruppe R''' .

15

Ferner ist ein substituiertes Isophosphindolin bevorzugt, bei dem R Phenyl, R' Methyl oder Ethyl, R'' und R''' Wasserstoff, Methyl oder/und Phenyl, R''' Benzo-1,2-diyl ist. Besonders bevorzugt ist ein substituiertes Isophosphindolin, bei dem R Phenyl,

20

R' Methyl oder Ethyl, R'' und R''' Wasserstoff, Methyl oder/und Phenyl, R''' Benzo-1,2-diyl ist, bei dem R'' und R''' nicht Wasserstoff ist oder bei dem entweder R'' oder R''' Wasserstoff ist.

25

Weiterhin sind substituierte Isophosphindoline bevorzugt, die stereogene Zentren in 1- und 3-Position mit gleichen absoluten Konfigurationen. Bei substituiertem Isophosphindolin gemäß Formel (VII) weist dieses zwei stereogene Zentren in den Positionen 1 und 3 mit gleichen absoluten Konfigurationen auf, bei solchen gemäß Formel (XIII) weist jenes drei oder vier stereogene Zentren in den Positionen 1, 1', 3 und 3' mit gleichen absoluten Konfigurationen auf.

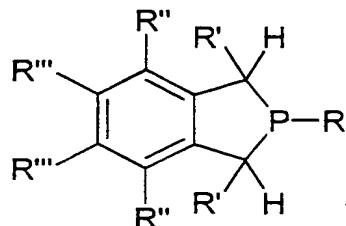
30

Schließlich sind substituierte chirale Isophosphindole bevorzugt, bei denen ein Enantiomer angereichert ist.

Die Substituenten R' in den Substanzen der Formeln (VII) und (XIII) sind dabei wesentlich für die *sterischen* Eigenschaften der Liganden, während die übrigen Substituenten R, R'', R''' und R'''' durch ihr Donor- bzw. Akzeptorvermögen die *elektronischen* Eigenschaften wesentlich bestimmen und damit, wie oben erläutert, 5 in Katalysereaktionen große Einflußmöglichkeiten auf Reaktivität, Selektivität und Anwendungsbreite bezüglich der Substrate erlauben.

Ein weiterer wesentlicher Unterschied der Verbindungen der Formeln (VII) und (XIII) im Vergleich zu den Phospholanen ist die größere Rigidität der Fünfringheterocyclen 10 in den Verbindungen der Formeln (VII) und (XIII), was auf den Ersatz des Ethandiyi-Rückgrats in den Phospholanen durch den Benzen-1,2-diyl-Substituenten in den Substanzen der Formeln (VII) und (XIII) zurückzuführen ist.

Es wurden Vertreter der Stoffklasse der Formel (VII), die neben Verbindungen der 15 Formel (V) auch die im anneliierten Aromaten substituierten Verbindungen umfaßt, hergestellt. Insofern diese chiral sind, wurden die Verbindungen auch in einer Form synthetisiert, bei der ein Enantiomer angereichert ist.



(VII)

20

Für die Synthese der Verbindungsklasse der substituierten Isophosphindoline der allgemeinen Formel (VII) stehen mehrere Wege zur Verfügung: Man kann beispielsweise entweder vom entsprechenden Phthaldialdehyd der allgemeinen 25 Formel (VIII) oder vom entsprechenden Diketon der allgemeinen Formel (IX) ausgehen:

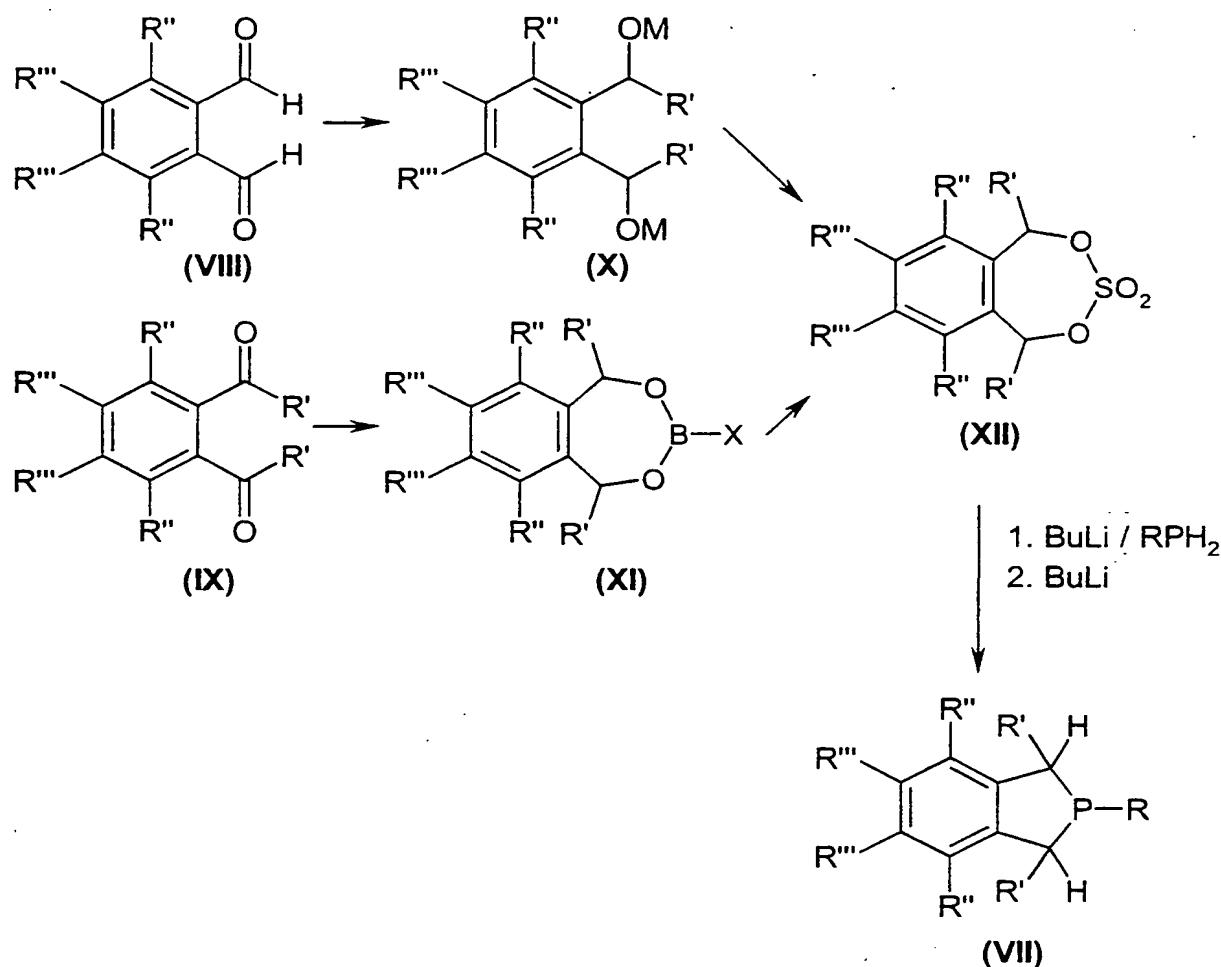
Die Reaktion des Phthaldialdehyds der allgemeinen Formel (VIII) mit zwei Äquivalenten Grignard R'-M liefert zunächst das entsprechende Dialkoholat der

allgemeinen Formel (X), das zum cyclischen Sulfat der allgemeinen Formel (XII) weiter umgesetzt werden kann.

Ausgehend vom Diketon der allgemeinen Formel (IX) erhält man durch Reduktion 5 mittels Borerverbindungen oder analogen Verbindungen das Boronsäurederivat (XI), das ebenfalls zum cyclischen Sulfat (XII) umgesetzt werden kann.

Ein einzelner Vertreter der Sulfate der allgemeinen Formel (XII) ist für R' = Methylrest und R'' = R''' = H eine bereits bekannte Verbindung und wird in WO 10 97/13763, dort Seite 7, erwähnt.

Je nach Versuchsbedingungen, Syntheseweg und Reagenz fällt das Sulfat der allgemeinen Formel (XII) als Diastereomeren- (*meso*- / *rac*-Form) oder/und Enantiomerengemisch an; die Trennung der Isomeren ergibt das stereochemisch 15 reine Sulfat der allgemeinen Formel (XII).

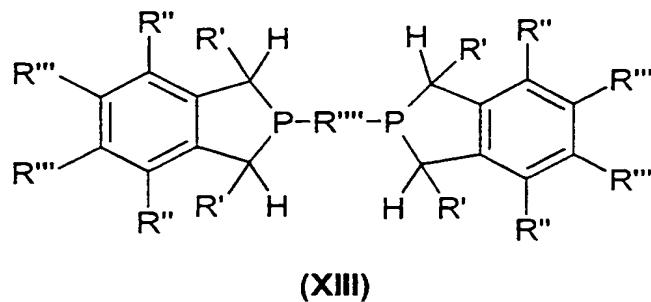


Die Umsetzung des Sulfats der allgemeinen Formel (XII) mit Phosphanen der allgemeinen Formel RPH_2 ($R = \text{Alkyl, Aryl, Hetarenyl}$) liefert in Abwandlung von 5 bekannten Verfahren (Burk US 5,386,061) über die entsprechenden Phosphide das entsprechende substituierte Isophosphindolin.

Es ist ebenso möglich, das Sulfat der allgemeinen Formel (XII) als Isomerengemisch zum entsprechenden Gemisch isomerer Isophosphindoline umzusetzen und im 10 Anschluß daran eine Trennung durchzuführen, um stereochemisch reine substituierte Isophosphindoline zu erhalten. Diese Trennung läßt sich beispielsweise durch fraktionierte Kristallisation und/oder chromatographisch erreichen.

Als Phosphane der allgemeinen Formel RPH_2 sind alle Arten von Aryl- und 15 Alkylphosphanen als Ausgangssubstanzen einsetzbar ($R = \text{Aryl, Alkyl}$). Falls stattdessen Diphosphane der allgemeinen Formel $H_2P-R'''-PH_2$ verwendet werden,

so entstehen Chelatliganden der allgemeinen Formel (XIII), die im Falle von c_2 -symmetrischen Sulfaten der allgemeinen Formel (XII) zu chiralen und dann ebenfalls c_2 -symmetrischen Chelatliganden führen.



5

Die Verbindungen der allgemeinen Formeln (VII) und (XIII) können als Liganden an Metallen in asymmetrischen, Metall-katalysierten Reaktionen (wie z. B. der asymmetrischen Hydrierung, der asymmetrischen Umlagerung, der asymmetrischen Cyclopropanierung oder Heck-Reaktionen) sowie bei Polymerisationen eingesetzt werden. Sie sind insbesondere für asymmetrische Reaktionen gut geeignet.

10

Die Liganden der allgemeinen Formeln (VII) und (XIII) bilden Komplexverbindungen vom Typ (XIV),

15



20

wobei in der allgemeinen Formel (XIV) M ein Metallzentrum, bevorzugt ein Übergangsmetallzentrum, L gleiche oder verschiedene koordinierende organische oder anorganische Liganden und P organische Liganden, erfindungsgemäß Isophosphindoline vom Typ (VII) oder (XIII) darstellen, S koordinierende Lösungsmittelmoleküle und Y Äquivalente aus nicht koordinierenden Anionen repräsentiert, wobei x und m ganzen Zahlen größer oder gleich 1, n, q und r ganzen Zahlen größer oder gleich 0 sind.

25

Die Summe $m + n + q$ wird durch die an den Metallzentren zur Verfügung stehenden Koordinationszentren nach oben begrenzt, wobei nicht alle Koordinationsstellen besetzt sein müssen. Bevorzugt sind Komplexverbindungen mit oktaedrischer,

pseudo-oktaedrischer, tetraedrischer, pseudo-tetraedrischer, quadratisch-planarer Koordinationssphäre, die auch verzerrt sein kann, um das jeweilige Übergangsmetallzentrum. Die Summe $m + n + q$ ist in solchen Komplexverbindungen kleiner oder gleich 6x.

5

Die erfindungsgemäßen Komplexverbindungen enthalten mindestens ein Metallatom oder -ion, vorzugsweise ein Übergangsmetallatom oder -ion, insbesondere aus Palladium, Platin, Rhodium, Ruthenium, Osmium, Iridium, Kobalt, Nickel, oder/und Kupfer.

10

Bevorzugt sind Komplexverbindungen mit weniger als vier Metallzentren, besonders bevorzugt solche mit ein oder zwei Metallzentren. Die Metallzentren können dabei mit verschiedenen Metallatomen und -ionen besetzt sein.

15 Bevorzugte Liganden L solcher Komplexverbindungen sind Halogenid, besonders Cl, Br und I, Dien, besonders Cyclooctadien, Norbornadien, Olefin, besonders Ethylen und Cycloocten, Acetato, Trifluoracetato, Acetylacetonato, Allyl, Methallyl, Alkyl, besonders Methyl und Ethyl, Nitril, besonders Acetonitril und Benzonitril, sowie Carbonyl und Hydrido Liganden.

20

Bevorzugte koordinierende Lösungsmittel S sind Amine, besonders Triethylamin, Alkohole, besonders Methanol und Aromaten, besonders Benzol und Cumol.

25 Bevorzugte nichtkoordinierende Anionen Y sind Trifluoracetat, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- und BAr_4^- .

In den einzelnen Komplexverbindungen können dabei unterschiedliche Moleküle, Atome oder Ionen der einzelnen Bestandteile M, P, L, S und Y enthalten sein.

30 Bevorzugt unter den ionisch aufgebauten Komplexverbindungen sind Verbindungen des Typs $[RhP_m(Dien)]^+Y^-$, wobei P_m entweder zwei Isophosphindoline von Typ (VII) oder ein Isophosphindolin von Typ (XIII) repräsentiert.

35 Die Herstellung dieser Metall-Ligand-Komplexverbindungen kann in situ durch Reaktion eines Metallsalzes oder eines entsprechenden Vorkomplexes mit den

Liganden der allgemeinen Formel (VII) und (XIII) erfolgen. Darüber hinaus kann eine Metall-Ligand-Komplexverbindung durch Reaktion eines Metallsalzes oder eines entsprechenden Vorkomplexes mit den Liganden der allgemeinen Formel (VII) und (XIII) und anschließende Isolierung gewonnen werden.

5 Beispiele für die Metallsalze sind Metallchloride, -bromide, -iodide, -cyanide, -nitrate, -acetate, -acetylacetone, -hexafluoracetylacetone, -perfluoracetate oder -triflate, insbesondere des Palladium, Platins, Rhodium, Ruthenium, Osmium, Iridium, Kobalts, Nickels oder/und des Kupfers.

10 Beispiele für die Vorkomplexe sind :
Cyclooctadienpalladiumchlorid, Cyclooctadienpalladiumiodid,
1,5-Hexadienpalladiumchlorid, 1,5-Hexadienpalladiumiodid,
Bis(dibenzylidenaceton)palladium, Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid,
15 Bis(benzonitril)palladium(II)bromid, Bis(benzonitril)palladium(II)iodid,
Bis(allyl)palladium, Bis(methallyl)palladium, Allylpalladiumchlorid-Dimer,
Methallylpalladiumchlorid-Dimer, Tetramethylethylendiaminpalladiumdichlorid,
Tetramethylethylendiaminpalladiumdibromid,
Tetramethylethylendiaminpalladiumdiiodid,
20 Tetramethylethylendiaminpalladiumdimethyl,
Cyclooctadienplatinchlorid, Cyclooctadienplatiniodid, 1,5-Hexadienplatinchlorid,
1,5-Hexadienplatiniodid, Bis(cyclooctadien)platin, Kalium(ethylentrichloroplatinat),
Cyclooctadienrhodium(I)chlorid-Dimer, Norbornadienrhodium(I)chlorid-Dimer,
1,5-Hexadienrhodium(I)chlorid-Dimer, Tris(triphenylphosphan)rhodium(I)chlorid,
25 Hydridocarbonyltris(triphenylphosphan)rhodium(I)chlorid,
Bis(cyclooctadien)rhodium(I)perchlorat, Bis(cyclooctadien)rhodium(I)tetrafluorborat,
Bis(cyclooctadien)rhodium(I)triflat, Bis(acetonitrilcyclooctadien)rhodium(I)perchlorat,
Bis(acetonitrilcyclooctadien)rhodium(I)tetrafluorborat,
Bis(acetonitrilcyclooctadien)rhodium(I)triflat,
30 Cyclopentadienrhodium(III)chlorid-Dimer,
Pentamethylcyclopentadienrhodium(III)chlorid-Dimer,
(cyclooctadien)Ru(η^3 -allyl)₂, ((cyclooctadien)Ru)₂(acetat)₄,
((Cyclooctadien)Ru)₂(trifluoracetat)₄, RuCl₂(Aren)-Dimer,
Tris(triphenylphosphan)ruthenium(II)chlorid, Cyclooctadienruthenium(II)chlorid,

OsCl₂(Aren)-Dimer, Cyclooctadieniridium(I)chlorid-Dimer,
Bis(cycloocten)iridium(I)chlorid-Dimer,
Bis(cyclooctadien)nickel, (Cyclododecatrien)nickel, Tris(norboren)nickel,
Nickeltetracarbonyl, Nickel(II)acetylacetonat,
5 (Aren)kupfertriflat, (Aren)kupferperchlorat, (Aren)kupfertrifluoracetat, Kobaltcarbonyl.

Die Komplexverbindungen auf Basis von ein oder mehreren Metallen der metallischen Elemente, insbesondere aus der Gruppe von Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu können bereits Katalysatoren sein oder zur Herstellung von Katalysatoren auf 10 Basis eines oder mehrerer Metalle der metallischen Elemente, insbesondere aus der Gruppe von Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu verwendet werden. Alle diese Komplexverbindungen sind besonders geeignet in der asymmetrischen Hydrierung von C=C-, C=O- oder C=N-Bindungen, in denen sie hohe Aktivitäten und Selektivitäten aufweisen. Insbesondere erweist es sich hier als vorteilhaft, daß sich 15 die Liganden der allgemeinen Formel (XIII) durch ihre einfache, breite Abwandelbarkeit sterisch und elektronisch sehr gut auf das jeweilige Substrat abstimmen lassen.

Entsprechende Katalysatoren enthalten mindestens eine der erfindungsgemäßen 20 Komplexverbindungen.

Beispiele :

1. 1,2-Bis-[α -hydroxyethyl]benzen :

Die Darstellung des 1,2-Bis-[α -hydroxyethyl]benzene erfolgte analog

25 literaturbekannter Vorschriften: Goldschmidt et al. Chem. Ber. 1961, 94, 169.

2. Cylisches Sulfat :

Die Darstellung von cyclischem Sulfat wurde entsprechend der Methode von Burk (J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 10125) ausgehend vom 1,2-Bis-[α -

30 hydroxyethyl]benzen durchgeführt.

Zu 31 mmol (5.1 g) 1,2-Bis-[α -hydroxyethyl]benzen, gelöst in 40 ml CCl₄ werden innerhalb von 30 min 38 mmol Thionylchlorid in 10 ml CCl₄ zugetropft. Nach 2,5 Stunden Kochen am Rückfluß und Abkühlen der Lösung wird bis fast zur Trockne eingeengt. Dann wird der Rückstand in CCl₄, Acetonitril, Wasser (25ml/25ml/35ml) 35 aufgenommen und auf 0°C abgekühlt. In der Kälte werden dann nacheinander

0,20 mmol RuCl₃ · H₂O und 61 mmol NaIO₄ zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde wird mit 170 ml Wasser verdünnt, viermal mit je 100 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten Etherextrakte zweimal mit je 60 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die Lösung wird über Nacht über Na₂SO₄ getrocknet und anschließend zu einem rotbraunen Sirup eingeengt. Die Säulenchromatographie mit Kieselgel 60 als stationärer und n-Hexan/Essigester 10:1 als mobiler Phase ergibt 1.0 g reines racemisches 1,2-Bis-[α -hydroxyethyl]benzen-cyclosulfat (14 % d. Th.).

Als zweite Methode wurde entsprechend Zhang WO 97/13763 gearbeitet. Die Ausbeute an reinem Bis-[α -hydroxyethyl]benzen-cyclosulfat betrug 25 %, die in der Literatur angegebenen ¹H-NMR-Daten konnten reproduziert werden.
¹H NMR (400,13 MHz, CDCl₃) : δ 1.92 (d, 6H, CH₃), 5.56 (q, 2H, CH), 7.35 (m, 2H, CH_{ar}), 7.56 (m, 2H, CH_{ar}) ppm;

3. Isophosphindolinsynthese
(modifizierte Methode nach Burk et al. J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 10125)
1,5 mmol Phenylphosphan werden in 35 ml ketylgetrocknetem THF gelöst und mit 0,94 ml 1,6 M n-BuLi-Lösung in n-Hexan versetzt. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird diese Lösung bei -78°C zu einem Gemisch aus 1,5 mmol (340 mg) des cyclischen Sulfates und 20 ml THF getropft. Vier Stunden nach beendeter Zugabe werden nochmal 1,09 ml 1,6 M n-BuLi-Lösung in n-Hexan zugetropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt, überschüssiges Lithiumorganyl mit 1 ml sauerstofffreiem Methanol hydrolysiert. Vollständiges Eindampfen der Lösung ergibt einen weißen Niederschlag, der zur Übersicht zunächst mittels ³¹P-NMR untersucht wurde. Dieses Rohprodukt enthält neben dem gewünschten Isophosphindolin viele Nebenprodukte.

³¹P NMR (161,99 MHz, CDCl₃) : δ +21.7 ppm.
GC/MS (70 eV) : *m/z* = 240 (100%, M⁺), 225 (25%, M⁺-15), 212 (9%), 192 (5%), 178 (6%), 165 (3%), 147 (16%), 131 (17%), 129 (10%), 115 (14%), 109 (12%), 91 (27%), 77 (32%), 65 (2%), 51 (2%), 39 (2%);

4. Reinigung des Isophosphindolins durch Oxidation/Reduktion

Das Roh-Produkt des Isophosphindolins wird zur Reinigung und Enantiomerentrennung oxidiert.

Das Rohprodukt wird in THF gelöst und über Nacht bei 20°C unter Luftzutritt gerührt, die Lösung wird mit 20 ml gesättigter NH₄Cl-Lösung ausgeschüttelt, die wäßrige Phase dreimal mit je 20 ml Diethylether gewaschen und die vereinigten organischen Phasen nach Trocknung über wasserfreiem Natriumsulfat zur Trockne eingeengt. Das so erhaltene Rohprodukt enthält u. a. das 1,3-Dimethyl-2-phenyl-isophosphindolinoxid. Nach Waschen mit n-Hexan und anschließender getrennter Säulenchromatographie des Filtrats und des Filterrückstands (Kieselgel, 1. n-Hexan/Essigester 10:4, 2. MeOH) wird das Oxid in unterschiedlichen Fraktionen mit einer Reinheit zwischen 70 und 90% erhalten.

Analysendaten :

MS (70 eV): *m/z* = 256 (100%, *M*⁺), 241 (5%, *M*⁺-15), 228 (5%), 200 (4%), 178 (4%), 165 (2%), 147 (1%), 132 (18%), 131 (19%), 129 (5%), 117 (58%), 115 (19%), 91 (14%), 77 (6%), 65 (2%), 51 (4%), 39 (2%);
¹H NMR (400,13 MHz, CDCl₃) : δ 1.18 (dd *J*_{HH}: 7.1 Hz, *J*_{PH}: 16,7 Hz, 3H, CH₃), 1.55 (dd *J*_{HH}: 7.6 Hz, *J*_{PH}: 14.8 Hz, 3H, CH₃), 3.28, 3.30 (2 x m, 1H, CH), 3.54, 3.59 (2 x m, 1H, CH), 7.18-7.41 (m, 9H, CH_{ar}) ppm.
³¹P NMR (161,99 MHz, C₆D₆) : δ +60.4 ppm.

Reduktion

0.2 mmol (52 mg) 1,3-Dimethyl-2-phenyl-isophosphindolinoxid werden ohne zusätzliches Lösungsmittel unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre mit 0.13 mmol frisch destilliertem Phenylsilan zwei Stunden auf 90°C erhitzt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wird mit 3 x 2 ml absolutem sauerstofffreiem Diethylether extrahiert und filtriert. Das Filtrat wird eingeengt und das 1,3-Dimethyl-2-phenyl-isophosphindolin in ca. 80 %iger Reinheit isoliert. Nicht abgetrennt werden konnten bisher nicht identifizierte nichtphosphorhaltige Nebenprodukte.

¹H NMR (400,13 MHz, C₆D₆) : δ 1.14 (dd *J*_{HH}: 7.3 Hz, *J*_{PH}: 11.2 Hz, 3H, CH₃), 1.49 (dd *J*_{HH}: 7.7 Hz, *J*_{PH}: 14.8 Hz, 3H, CH₃), 3.34, 3.40 (2 x m, 1H, CH), 3.50, 3.62 (2 x m, 1H, CH), 6.72....7.39 (m, 9H, CH_{ar}) ppm;

³¹P NMR (161,99 MHz, CDCl₃) : δ+21.5 ppm.

5. Racematspaltung des 1,3-Dimethyl-2-phenyl-isophosphindolin-2-oxid

Die analytische Trennung einer ethanolischen Lösung des Racemates des 1,3-

5 Dimethyl-2-phenyl-isophosphindolin-2-oxids gelingt per HPLC (CHIRALCEL OD-H, n-Hexan/EtOH 97:3, Flußrate: 0,8 ml/min). Die Retentionszeiten betragen 13,5 min und 20,0 min.

Zur präparativen Trennung der Enantiomeren des Isophosphindolinoxides und zur Abtrennung der Nebenprodukte wurden unter Vorschaltung einer

10 Kieselgelvorsäule eine Vielfachinjektion auf der oben beschriebenen analytischen HPLC-Säule und Vereinigung von insgesamt je 75 Fraktionen der beiden Enantiomere 5,3 mg des zuerst eluierenden Enantiomers und 6,2 mg des als zweites eluierenden enantiomerenreinen Isophosphindolinoxides aufgefangen.

Der Drehwert der beiden Enantiomere konnte nicht genau bestimmt werden.

15

Komplexverbindungen des 1,3-Dimethyl-2-phenyl-isophosphindolins

6. cis-Bis[1,3-Dimethyl-2-phenyl-isophosphindolin]dichloropalladium

20 0,07 mmol (17 mg) 1,3-Dimethyl-2-phenyl-isophosphindolin, gelöst in 0,3 ml absolutem THF und 0,035 mmol [PdCl₂(PhCN)₂], gelöst in 0,6 ml absolutem THF werden unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre zusammengegeben, kurz gerührt und nach Filtration über eine mit Kieselgel gefüllte Pasteurpipette vollständig eingeengt. Der orangefarbene Rückstand wird analysiert. Es handelt sich um den cis-Komplex der Formel PdCl₂(Isophosphindolin)₂.

25 Analysendaten :

MS (Elektronenstoßionisation (70eV)) : m/z = 586 (2%, PdP₂⁺), 584 (2%, PdP₂⁻ 2H⁺), 317 (3%), 240 (100%, M⁺), 225 (28%, M⁺-15), 212 (3%), 192 (10%), 178 (14%), 165 (7%), 147 (24%), 131 (34%), 129 (10%), 115 (46%), 109 (12%), 91 (59%), 77 (32%), 65 (2%), 51 (2%), 39 (2%)

30 ³¹P NMR (161,99 MHz, C₆D₆-THF) : δ +74.04 ppm.

35

7. [cis-Bis(1,3-Dimethyl-2-phenyl-isophosphindolin)cyclooctadienrhodium]
etrafluoroborat

0,05 mmol [Rh(COD)₂]BF₄ werden in 1,5 ml THF aufgeschlemmt, dazu unter
5 Argon-Schutzgasatmosphäre 0,1 mmol (24 mg) 1,3-Dimethyl-2-phenyl-
isophosphindolin, gelöst in 0,1 ml C₆D₆, zugegeben. Nach etwa einstündigem
Stehen bei Raumtemperatur löst sich der Rhodium-COD-Komplex unter Bildung
10 des Phospholankomplexes auf. Die Verbindung liegt als schnell austauschendes
Diastereomerengemisch der Formeln Rh(COD)(R-Isophos)(S-Isophos) und
Rh(COD)(R-Isophos)(R-Isophos) bzw. Rh(COD)(S-Isophos)(S-Isophos) vor.
15 ³¹P NMR (161,99 MHz, C₆D₆) : δ +62,3 ppm (breites Signal).

15 8. (1,3-Dimethyl-2-phenyl-isophosphindolin)cyclooctadienchlororhodium
0,025 mmol [Rh(COD)Cl]₂ werden in 1,0 ml THF aufgeschlemmt, dazu unter
Argon-Schutzgasatmosphäre 0,05 mmol (12 mg) 1,3-Dimethyl-2-phenyl-
isophosphindolin, gelöst in 0,1 ml C₆D₆, zugegeben. Nach etwa 30 min Rühren bei
Raumtemperatur löst sich der Rhodium-COD-Cl-Komplex unter Bildung des
20 Isophosphindolinkomplexes auf.
25 ³¹P NMR (161,99 MHz, C₆D₆): δ +61,8 ppm (d, J_{PRh} = 154 Hz).

Patentansprüche:

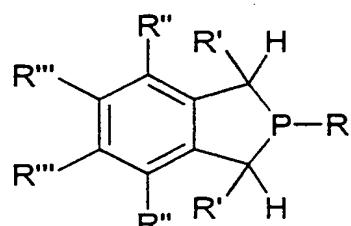
1. Komplexverbindungen der allgemeinen Formel (XIV)



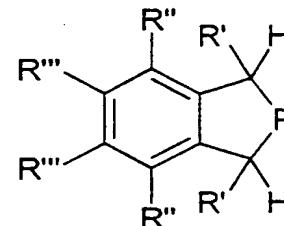
wobei

M ein Metallzentrum,
 P organische Liganden,
 L gleiche oder verschiedene organische oder anorganische Liganden,
 10 S koordinierende Lösemittelmoleküle und
 Y nichtkoordinierende anionische Äquivalente

darstellen und worin x und m ganze Zahlen größer oder gleich 1, n, q und r
 ganze Zahlen größer oder gleich 0 sind dadurch gekennzeichnet, daß die
 15 Komplexverbindung ein oder mehrere gleiche oder verschiedene
 Isophosphindoline vom Typ (VII) oder (XIII)



(VII)



(XIII)

20 als Liganden P enthält.

2. Komplexverbindungen gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die Summe $m + n + q$ kleiner oder gleich $6x$ ist.

25 3. Komplexverbindungen gemäß Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, daß weniger als vier Metallzentren, bevorzugt ein oder zwei Metallzentren enthalten sind.

4. Komplexverbindungen gemäß einem der vorherigen Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß das Metallzentrum oder die Metallzentren M_x mindestens ein Übergangsmetall, insbesondere Palladium, Platin, Rhodium, Ruthenium, Osmium, Iridium, Kobalt, Nickel, oder/und Kupfer enthalten.

5

5. Komplexverbindungen gemäß einem der vorherigen Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (VII)

R Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Haloaryl-, Haloalkylgruppen,

R' Alkyl-, Aryl-, Haloaryl-, Haloalkylgruppen,

10 R" und R'" unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Haloalkyl- oder Haloaryl-, Alkoxy-, Amino-, Dialkylamino-, Sulfonatgruppen oder Fluor bedeuten und wobei zwei benachbarte R"/R", R"/R'" oder R""/R'" auch verbrückt sein können,

oder in der allgemeinen Formel (XIII)

15 R' Alkyl-, Aryl-, Haloaryl-, Haloalkylgruppen,

R" und R'" unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Haloalkyl- oder Haloaryl-, Alkoxy-, Amino-, Dialkylamino-, Sulfonatgruppen oder Fluor bedeuten und zwei benachbarte R"/R", R"/R'" oder R""/R'" auch verbrückt sein können und

20 R"" eine Alkandiyl-, Arendiyl- oder Hetarendiylgruppe ist, wobei der Begriff Alkyl- bzw. Haloalkylgruppe die entsprechenden Cycloverbindungen einschließt.

25 6. Komplexverbindungen gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkyl-, Aryl-, Haloalkyl-, Haloalkyl-, Alkoxy- oder/und Dialkylaminogruppen unabhängig voneinander jeweils 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome, aufweisen.

30 7. Komplexverbindungen gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Haloalkyl- oder/und Haloarylgruppen CF_3 , CH_2CF_3 , C_2F_5 darstellen.

8. Komplexverbindungen nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkandiyl-, Arendiyl- oder Hetarendiylgruppe R"" 2

bis 20 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 2, 3, 4, 5 oder 6 Kohlenstoffatome, insbesondere 2 oder 6 Kohlenstoffatome, aufweist.

9. Komplexverbindungen nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkandiyl-, Arendiyl- oder Hetarylgruppe R^{***} Ethan-1,2-diyl, Benzo-1,2-diyl oder Furan-3,4-diyl darstellt.
10. Komplexverbindungen nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß R Phenyl, R' Methyl oder Ethyl, R[“] und R[”] Wasserstoff, Methyl oder/und Phenyl, R^{***} Benzo-1,2-diyl ist.
11. Komplexverbindungen nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es chirale Liganden P enthält.
- 15 12. Komplexverbindungen nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Ligand P ein Isophosphindolin gemäß Formel (VII) ist, das zwei stereogene Zentren in den Positionen 1 und 3 mit gleichen absoluten Konfigurationen aufweist.
- 20 13. Komplexverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein Ligand P ein Isophosphindolin gemäß Formel (XIII) ist, das drei oder vier stereogene Zentren in den Positionen 1, 1', 3 und 3' mit gleichen absoluten Konfigurationen aufweist.
- 25 14. Komplexverbindungen nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß R Phenyl, R' Methyl, R[“] und R[”] Wasserstoff und R^{***} Benzo-1,2-diyl ist.
- 30 15. Komplexverbindungen nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Enantiomer angereichert ist.
- 35 16. Verwendung einer Komplexverbindung nach einem der Ansprüchen 1 bis 15 als Katalysator für asymmetrische Reaktionen oder Polymerisationen, insbesondere für asymmetrische Hydrierungen, Transfer-Hydrierungen, Umlagerungen, Cyclopropanierungen, Heck-Reaktionen.



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07084

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC7: C07F 15/00, C07F 9/6568
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

B. RECHTERGANG Durchschnitts-Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

TPC7: C07F

Recherte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

S. ALLE WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

C. ALS WESENTLICH ANGEBE		Betr. Anspruch Nr.
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Beuracht kommenden Teile	
X.	Chemistry and Industry, August 1958, F.G. Mann et al, "CO-ORDINATED DERIVATIVES OF 2-PHENYL-ISOPHOSPHINDOLINE" Seite 1264 --	1-6
X	Chemical Society. London Journal, Mai 1964, J.W. Collier et al, "The Constitution of Complex Metallic Salts. Part XIX.* The 2-Phenylisophosphindoline Derivatives of Platinum (II), Palladium (II), and Nickel (II)." Seite 1803 - Seite 1814 --	1-6

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von
Feld C zu unternehmen.

Siehe Anhang Patientfamilie.

- **Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:**
- **"A"** Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besondern bedeutsam anzusehen ist
- **"E"** Älteres Dokument, das jedoch erst um oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- **"L"** Veröffentlichung, die gezielt ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die auf einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- **"O"** Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- **"P"** Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem Anmeldesatum, Previewsystem veröffentlicht worden ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf entdeckerischer Basis als bemerklich beurteilt werden

Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beharrliche Erfindung kann nicht auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist.

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

... und die interdisziplinären Recherchen

Abschiedsdatum des internationales Recherchenberichts

25. 02. 2000

28 Dezember 1999

Nahme und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt

Bevollmächtigter Bediensteter

Göran Karlsson/MP
Telefonnr. _____

Telexfaxes.

C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	Chemical Society. London Journal, Mai 1964, J.W. Collier et al, "The Constitution of Complex Metallic Salts. Part XX.1 The Co-ordinated Derivatives of 2-Phenylisophosphindoline with Cobalt, Rhodium, and Iridium Halides." Seite 1815 - Seite 1819 --	1-6
X	Chemical Society. London, Mai 1964, J.W. Collier et al, "The Constitution of Complex Metallic Salts. Part XXI.1 The Copper (I), Silver (I), and Gold(I) Derivatives of 2-Phenylisophosphindoline" Seite 1819 - Seite 1825 --	1-6
X	Journal of The Chemical Society/Dalton transactions, September 1974, Kui M. Chui et al, "Comparison of Stereochemistry in Racemic and Optically Resolved Forms of a Five-co-ordinate Compound. Crystal and Molecular Structures of Dibromotris-(2-phenylisophosphindoline) palladium (II)-Acetone (Orange)...." Seite 2117 - Seite 2122 -- -----	1-6,11